

## ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2011 О. Б. Рудаков<sup>1</sup>, А. М. Черепашин<sup>1</sup>, А. А. Исаев<sup>2</sup>, Л. В. Рудакова<sup>3</sup>, А. В. Калач<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,  
ул. 20 лет Октября, 84, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский институт ГПС МЧС России, ул. Краснознаменная 231, 394052 Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая, 10, 394000 г. Воронеж Россия

Поступила в редакцию: 02.01.2011 г.

**Аннотация.** Определено влияние состава на температуру вспышки в открытом тигле для типичных бинарных растворителей вода — модификатор (ацетонитрил, изопропанол, тетрагидрофуран, диоксан, этанол) и гексан — модификатор (изопропанол, тетрагидрофуран, диоксан, хлороформ), применяемых в жидкостной хроматографии.

**Ключевые слова:** ацетонитрил, вода, гексан, диоксан, изопропанол, тетрагидрофуран, хлороформ, этанол, бинарные растворители, пожароопасные свойства, температура вспышки, жидкостная хроматография.

В работах [1—4] обсуждены пожароопасные свойства, в частности, температура вспышки индивидуальных и смешанных органических растворителей и их смесей с водой. Установлено, что с увеличением содержания воды в водно-органических смесях их пожароопасность уменьшается. Однако увеличение температуры вспышки с увеличением содержания воды может иметь существенные отклонения от аддитивности, что следует учитывать при их применении в аналитической практике. Например, для проведения рутинных анализов в цеховых лабораториях, лабораториях разных органов госнадзора методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и тонкослойной жидкостной хроматографии (ТСХ) используют двойные, тройные и реже кватернарные смеси из 90 органических растворителей, многие из которых можно отнести к легко воспламеняемым жидкостям [5]. При проведении жидкостной и твердофазной экстракции для последующего анализа методом ВЭЖХ или ТСХ также применяют смеси органических растворителей [6]. Ежедневная потребность лабораторий, в которых используются экстракционные и жидкостнохроматографические методы разделения и анализа, может составлять несколько литров, поэтому актуальность обеспечения пожарной безопасности в сфере прикладной аналитики весьма высока.

Целью работы являлось изучение влияния состава типичных бинарных смесей, состоящих из воды и органических растворителей, используемых в качестве модификаторов обращенно-фазовых элюентов, а так же смесей гексана и растворителей, используемых в качестве модификаторов нормально-фазовых элюентов, на температуру их вспышки в открытом тигле.

Обращенно-фазовые элюенты содержат 5—90% воды и 95—10% модификатора (ацетонитрил, водорастворимые алканола или циклические простые эфиры). Нормально-фазовые элюенты содержат, как правило, гексан в качестве разбавителя и до нескольких процентов растворимых в гексане более активных органических растворителей (алканола, простых или сложных эфиров, галогенпроизводных углеводородов). Температура вспышки является одним из факторов, характеризующих уровень пожарной опасности растворителей, наряду с температурами кипения и самовоспламенения, а так же давлением насыщенного пара над жидкостью [6]. В табл. 1 приведены данные о температуре вспышки в открытом тигле ( $T_{всп}$ ), температуре самовоспламенения ( $T_{свп}$ ), давлении насыщенного пара над жидкостью ( $P_{пар}$ ) и температуре кипения индивидуальных растворителей ( $T_{кип}$ ), использованных в исследовании.

Значения  $T_{всп}$  определяли по методике [7]. Для охлаждения смесей до  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  использовали

35%-ный раствор  $K_2CO_3$ , выдержанный в морозильной камере. Смеси воды или гексана с модификаторами готовили последовательным разведением чистого разбавителя модификатором при температуре  $25 \pm 2$  °С. Образцы смешанного растворителя помещали в открытый тигель до определенного уровня, подавали искру и экспериментально устанавливали температуру вспышки. Погрешность определения  $\pm 0.5$  °С.

Зависимости температуры вспышки водно-органических смесей от объемной доли воды ( $w_B$ , %), приведены на рис. 1.

Полученные графические зависимости адекватно описываются полиномом третьей степени (табл. 2):

$$T_{\text{всп.}} = a w_B^3 + b w_B^2 + c w_B + d, \quad (1)$$

Свободный коэффициент  $d$  равен  $T_{\text{всп.}}$  модификатора. Для менее летучих и менее горючих моди-

фикаторов, чем тетрагидрофуран, наблюдается тенденция образования S-образных зависимостей. С увеличением содержания воды до 20% имеет место заметный рост температуры вспышки, затем вплоть до 40% наблюдается плавное ее возрастание, а то и выход на плато, с последующим более резким возрастанием при  $w_B > 40\%$ .

Для смесей гексан — модификатор также характерно нелинейное изменение температуры вспышки, которое также можно адекватно описать полиномом третьей степени:

$$T_{\text{всп.}} = a w_G^3 + b w_G^2 + c w_G + d, \quad (2)$$

где  $w_G$  — объемная доля гексана в смеси, %.

Свободный коэффициент  $d$  также равен  $T_{\text{всп.}}$  модификатора, кроме смеси гексан — хлороформ. В этом случае речь может идти о  $T_{\text{всп.}}$  смеси, в которой содержится минимально возможное для вспышки количество горючего компонента сме-

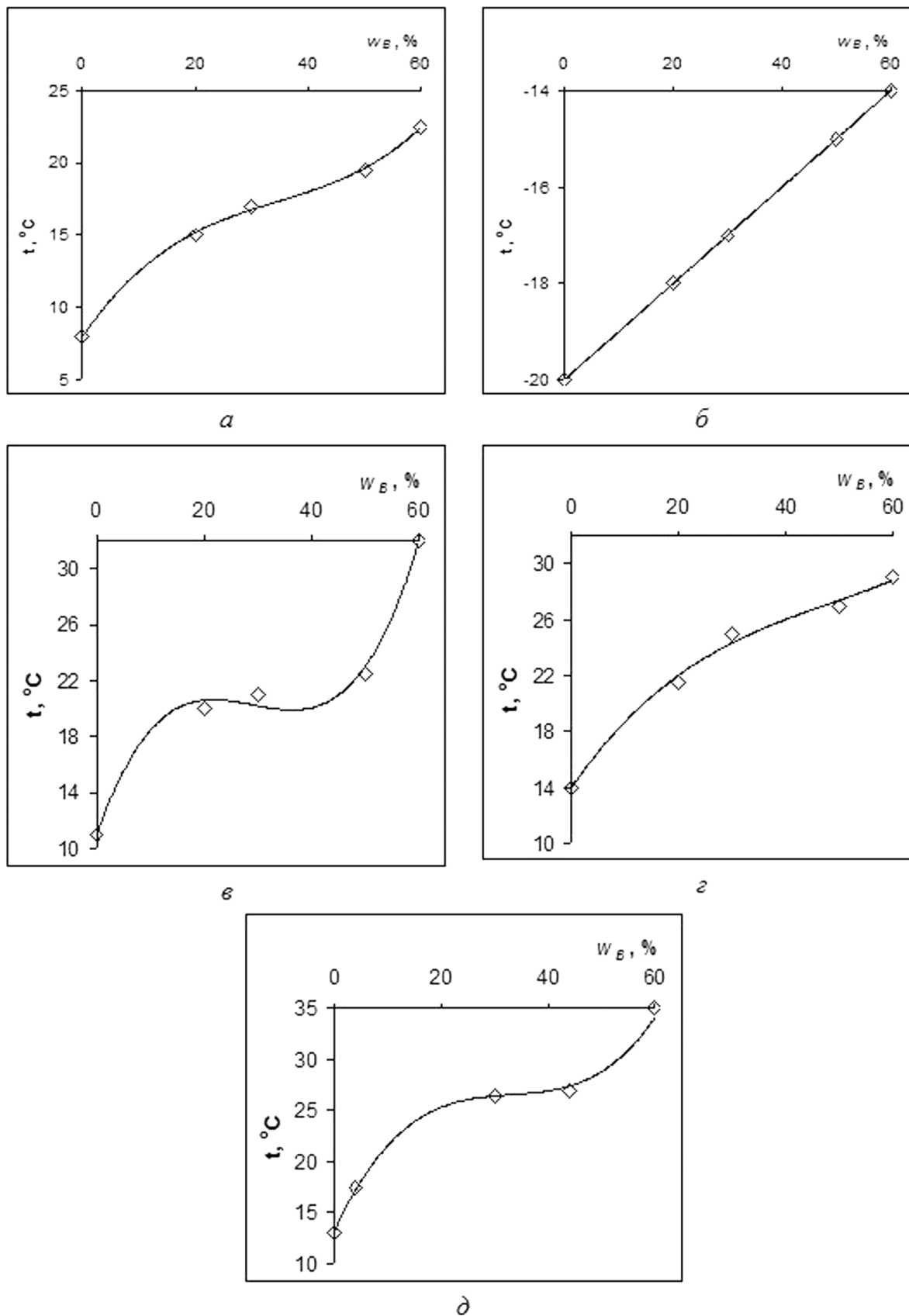
**Таблица 1.** Некоторые свойства исследуемых растворителей [5]

Растворитель	* $T_{\text{всп.}}$ , °С	$T_{\text{свп.}}$ , °С	$P_{\text{пар}}$ , мм рт. ст., 20 °С	$T_{\text{кип.}}$ , °С
Ацетонитрил	6.0 (8.0)	525	89	81.6
Вода	—	—	17.5	100.0
Гексан	-21.6 (-23.0)	261	121	68.7
Диоксан	5.0** (11.0)	300	27	101.3
Изопропанол	11.7 (14.0)	400	32	82.4
Тetraгидрофуран	-20 (-20)	250	132	66.0
Хлороформ	—	—	160	61.1
Этанол	13.0	363	44	78.4

\* — температура вспышки в открытом тигле, в скобках приведены собственные экспериментальные данные; \*\* — температура вспышки в закрытом тигле.

**Таблица 2.** Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (1) и степень аппроксимации ( $R^2$ ) для смесей вода — модификатор

Модификатор	$a$	$b$	$c$	$d$	$R^2$
Ацетонитрил	$1 \times 10^{-4}$	-0.013	0.57	8.0	0.999
Диоксан	$5 \times 10^{-4}$	-0.041	1.12	11.0	0.994
Изопропанол	$1 \times 10^{-4}$	-0.009	0.55	14.0	0.993
Tetraгидрофуран	0	0	0.10	-20.0	0.999
Этанол	$3 \times 10^{-4}$	-0.033	1.14	13.0	0.996



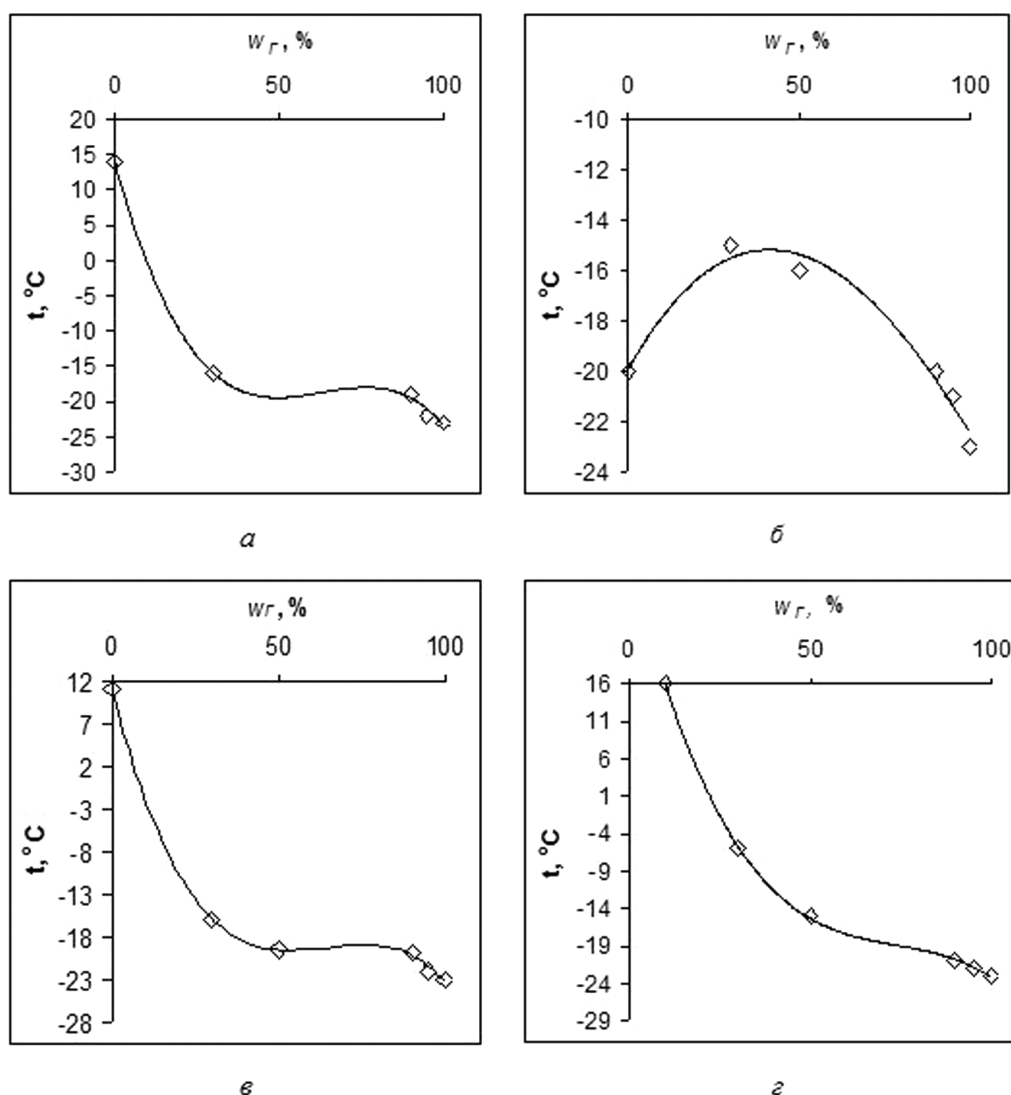
**Рис. 1.** Зависимость температуры вспышки от объемной доли воды в смеси с модификатором (*a* — ацетонитрил, *б* — тетрагидрофуран, *в* — диоксан, *г* — изопропанол, *д* — этанол)

си — гексана. Гексан обладает сравнительно высокой горючестью и летучестью. С увеличением его доли в смеси мы наблюдаем зависимости, обратные зависимостям для водно-органических систем. При этом в диапазоне составов 30—100% гексана зависимость  $T_{всп} = f(w_r)$  слабо зависит от

типа модификатора, что означает, что она лимитируется преимущественно содержанием гексана. По всей видимости, это связано с тем, что парциальное давление пара неполярного гексана над раствором, для молекул которого не характерны специфические межмолекулярные взаимодействия, при от-

**Таблица 3.** Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (2) и степень аппроксимации ( $R^2$ ) для смесей гексан — модификатор

Модификатор	$a$	$b$	$c$	$d$	$R^2$
Диоксан	$-1 \times 10^{-4}$	0.024	-1.51	11.0	0.999
Изопропанол	$-2 \times 10^{-4}$	0.029	-1.72	14.0	0.999
Тetraгидрофуран	$7 \times 10^{-6}$	-0.003	0.24	-20.0	0.974
Хлороформ	$-1 \times 10^{-4}$	0.025	-1.93	32.8	0.999



**Рис. 2.** Зависимость температуры вспышки от объемной доли гексана в смеси с модификатором ( $a$  — изопропанол,  $б$  — тетрагидрофуран,  $в$  — диоксан,  $г$  — хлороформ)

рицательных температурах выше, чем для других растворителей. Увеличение доли менее горючего компонента приводит к существенному росту  $T_{\text{всп}}$  при  $w_r < 40\%$ .

Следует отметить, что для системы гексан — тетрагидрофуран зависимость  $T_{\text{всп}} = f(w_r)$  проходит через максимум ( $T_{\text{всп}} = -15^\circ\text{C}$ ) в области близкой  $w_r = 40\%$ . Таким образом, смеси гексан — тетрагидрофуран несколько менее пожароопасны, чем исходные индивидуальные компоненты.

При поиске оптимальных условий для массовых методик жидкостнохроматографического определения аналитов параметры экологической и пожарной безопасности, безусловно, актуальны. Полученные эмпирические зависимости  $T_{\text{всп}}$  от состава бинарных смесей могут быть включены в качестве частных целевых функций в базу данных по свойствам бинарных подвижных фаз для жидкостной хроматографии и использованы при оптимизации хроматографических методик.

### ВЫВОДЫ

Для типичных подвижных фаз вода — модификатор и гексан — модификатор, применяемых в различных вариантах жидкостной хроматографии, могут наблюдаться S-образные зависимости температуры вспышки от состава смеси. При объемной

доле горючего (или более горючего и более летучего) компонента менее 40% температура вспышки в открытом тигле лимитируется преимущественно содержанием этого компонента. Полученные эмпирические зависимости температуры вспышки от состава бинарных смесей позволяют прогнозировать величину этого показателя при произвольном изменении состава смеси.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. № 5. С. 23—30.
2. Алексеев С. Г., Пицальников А. В., Левковец И. А. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. № 5. С. 31—33.
3. Рудаков О. Б., Калач А. В., Бердникова Н. В. // Пожаровзрывобезопасность. 2011. № 1. С. 25—26
4. Рудаков О. Б., Черепяхин А. М., Подолина Е. А. // Инженерные системы и сооружения. 2010. № 1. С. 257—263.
5. Рудаков О. Б., Востров И. А., Федоров С. В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
6. Рудакова Л. В., Подолина Е. А., Рудаков О. Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 2. С. 177—190.
7. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (ИСО 4589-84) // Сборник НСИС ПБ. 2007. № 3(31) (электронная версия). 70 с.

*Рудаков Олег Борисович* — д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (473) 2369350, e-mail: robi57@mail.ru

*Калач Андрей Владимирович* — зам. начальника по научной работе Воронежского института ГПС МЧС России; тел.: (473) 2421263, e-mail: a\_kalach@mail.ru

*Черепяхин Александр Михайлович* — аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (473) 2369350, e-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

*Рудакова Людмила Васильевна* — к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии; тел.: (573)2208185, e-mail: vodoley65@mail.ru

*Исаев Андрей Александрович* — начальник учебного отдела, Воронежский институт ГПС МЧС; тел.: (473) 2360661, e-mail: vigps@mail.ru

*Rudakov Oleg B.* — grand PhD (chemistry sciences), professor, managing chair of physics and chemistry; Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (473)2369350, e-mail: robi57@mail.ru

*Kalach Andrei V.* — deputy chief on scientific work of Voronezh Institute of the State Fire Service; tel.: (473) 2421263, e-mail: a\_kalach@mail.ru

*Cherepakhin Alexander M* — the post-graduate student of chair of physics and chemistry of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2369350, e-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

*Rudakova Ludmila* — PhD (chemistry sciences), assistant of professor of chair of pharmaceutical chemistry of the Voronezh State Medical Academy; tel.: (573)2208185, e-mail: vodoley65@mail.ru

*Isaev Andrei A* — deputy chief on educational work of Voronezh Institute of the State Fire Service; tel.: (473) 2360661, e-mail: vigps@mail.ru